

**WEST**

Generate Collection

Print

L12: Entry 9 of 11

File: DWPI

Jan 14, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-127899

DERWENT-WEEK: 199712

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium, having free adjustability of thermal decomposition temp. - has recording layer containing organic compound oxidant, and specified pigment

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MATSUSHITA DENKI SANGYO KK

MATU

PRIORITY-DATA: 1995JP-0163441 (June 29, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09011619 A	January 14, 1997		005	B41M005/26

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP09011619A	June 29, 1995	1995JP-0163441	

INT-CL (IPC): B41 M 5/26; G11 B 7/24; G11 B 7/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP09011619A

BASIC-ABSTRACT:

An optical recording medium has a recording layer transmitting and absorbing a laser beam on a board. The recording layer contains at least 10 ppm of an oxidant in an organic compound causing fading (discolouring or decolourising) under oxidising action, eg a pigment (an example cited in the claimed). Preferably the organic compound has a decomposition point of 300 deg. C or higher. Preferably the oxidant consists of a peroxide(s). Also claimed is preparation of the medium comprising spraying an oxidant onto the surface of an organic compound, eg a pigment, constituting the recording layer or causing the board having the organic compound to pass through an atmosphere consisting of air or nitrogen containing an oxidant in evaporated form in order to make the oxidant contained in the organic compound.

ADVANTAGE - The medium has free adjustability of the thermal decomposition point and thus permits a reduction of the recording power of the laser beam on recording and regeneration. The adjustability also makes the medium suitable for high speed and/or high-packing-density recording.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM FREE ADJUSTABLE THERMAL DECOMPOSE TEMPERATURE  
RECORD LAYER CONTAIN ORGANIC COMPOUND OXIDANT SPECIFIED PIGMENT

DERWENT-CLASS: E24 G05 L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: E10-A04B; E21-C; E22; E23-B; E25-C; E31-C; E31-E; G06-C06; G06-D07;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-11619

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26		7416-2H	B 4 1 M 5/26	Y
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6
7/26	5 3 1	8721-5D	7/26	5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-163441

(22)出願日 平成7年(1995)6月29日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 土居 由佳子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 戸崎 善博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 国枝 敏明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

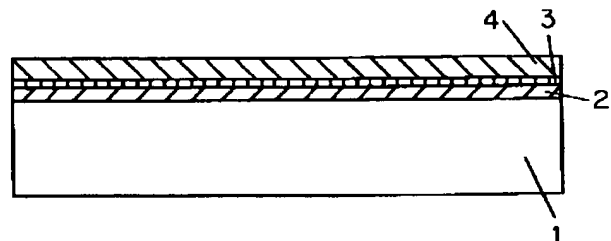
(54)【発明の名称】 光記録媒体とその製造方法

(57)【要約】

【目的】 記録層に酸化作用で退色する色素等の有機化合物を用いる光記録媒体において、記録材料の熱分解点設計が困難であるという課題を解決し、任意の熱分解点を設定でき、省電力で高速記録、高密度記録に適した光記録媒体とその製法の提供を目的とする。

【構成】 記録層2を構成する酸化作用で退色する色素等の有機化合物に、酸化剤を10ppm以上含有させることにより、酸化反応を促進して熱分解点を低下させる。その製造方法は、記録層2の有機化合物に酸化剤を噴霧または蒸発させた雰囲気内を通過させるもので、噴霧量、雰囲気濃度、通過速度、混入ガスの種類と濃度により含有量を変化させ、任意に熱分解点を設定できる。これにより、省電力で高速記録、高密度記録に適した光記録媒体が得られる。

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、レーザー光を透過吸収する記録層を有する光記録媒体において、記録層として、酸化作用により退色（変色・消色）を起こす色素等の有機化合物に10ppm以上の酸化剤を備えた光記録媒体。

【請求項2】 色素等の有機化合物が300℃以上の分解点を持つものである請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 酸化剤が過酸化系などを単体もしくは混合したものである請求項1記載の光記録媒体。

【請求項4】 請求項1記載の光記録媒体を得る方法として、記録層を構成する色素等の有機化合物表面に酸化剤を噴霧するか、もしくは酸化剤を空气中または窒素中で蒸発させた雰囲気内に色素等の有機化合物を備えた基板を通過させて、有機化合物に酸化剤を含有させる光記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レーザー光によって情報の記録・再生が可能な光記録媒体の中で、特に、記録層に色素等の有機化合物を用いた光記録媒体とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、レーザー光を用いて情報を記録再生する光記録媒体として、基板上に記録膜を形成し、その上に反射膜さらには保護膜を構成するものが種々あるが、その一つに色素等の有機化合物で記録膜を形成するものがある。これは、レーザー光を基板側から記録膜に照射すると、レーザー光が記録膜に一部透過吸収され、照射部分が局部的に加熱され、溶融、蒸発、昇華または分解等の物理的あるいは化学的变化が生じることにより、ビットを形成し、情報を記録するものである。

【0003】こうしてできあがったビット情報は、それ以外の部分と光学特性が変化するので、記録時より弱いパワーのレーザー光を照射することにより再生される。

【0004】ここで、記録膜に用いられる色素等の有機化合物に必要な要素は、一つには、記録再生に使用する波長のレーザー光に、ある程度の透過、吸収、反射を有すること、二つには、そのときのレーザー光の波長と記録パワーとで加熱され、溶融または分解して物理的・化学的变化を起こすことである。

【0005】以下に従来の記録膜を構成する色素等の有機化合物について説明する。従来の有機化合物には、上記2つの要素を満足するため、その分子設計は、分光特性（光吸収率・透過率・反射率）と熱分解点の二つの観点が必要となる。

【0006】ここで、レーザー光の記録パワーがある範囲で規定されている場合（例えば、CD規格準拠のプレーヤーで記録するためには、4～8mWとなる）には、記録膜を構成する有機化合物は、その波長での分光特性

2

00℃未満では、規定されたレーザー光の光吸収と記録パワーで加熱分解し、ビットを形成し、それを再生することができる。

【0007】一方、この記録膜を形成する方法は、大別すると蒸着法と溶媒塗布法とが知られている。前者は、真空蒸着法、スパッタ法などであり、形成する有機化合物を加熱することによりこれを蒸発または昇華させ、有機化合物そのものを基板に付着させる。後者は、スピンコート法、LB膜法、スクリーン印刷などであり、有機化合物を溶剤に溶解した液を基板上に形成した後、溶剤を蒸発乾燥させるのが一般的である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記の従来の構成では、記録膜材料である有機化合物の熱分解点が300℃以上では、規定されたレーザー光の光吸収と記録パワーでは、ビットを形成するだけの物理的・化学的变化が生じるだけの熱量が確保されないため、規定内で記録するためには、熱分解点を下げることが必要となる。

【0009】熱分解点は、その有機化合物の分子骨格に大きく依存しているため、置換基の導入や、分子内への金属導入の有無などで、ある程度の低減は可能だが、これを任意に行うのは、困難であった。そこで、例えば上記CD準拠のプレーヤーでは、そのレーザー光の記録パワー範囲内で分解するためには、300℃未満の熱分解点を有する有機化合物を選択しなければならなかった。また、さらに記録の高速化、高密度化を行うときは、有機化合物の熱分解点をその都度、改良しなければならぬという問題点を有していた。

【0010】本発明は上記従来の問題点を解決するもので、記録膜を構成する色素等の有機化合物の熱分解点を、任意に下げることにより、使用するレーザー光の記録パワーや、書き込み速度、記録密度に適合する光記録媒体と、その製造方法を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の光記録媒体は、記録膜として、酸化作用により退色（変色・消色）する色素等の有機化合物に、酸化剤を10ppm以上含有した構成を有している。このとき、酸化剤は、過酸化系、塩素系など酸化作用があればいずれでもよく、これらの使用は単体でも混合でもよい。

【0012】一方、上記の記録膜の製造方法は、基板上に色素等の有機化合物を蒸着法または塗布法などにより形成したのち、酸化剤を噴霧するか、もしくは酸化剤を空气中または窒素中で蒸発させた雰囲気内にこれを通過させ、有機化合物内に酸化剤を微量含有させるものである。このとき、処理槽内に臭素など他のガスを注入混合させてもよい。

3

【作用】この構成によって、基板側から記録層にレーザー光が照射されると、微量に含まれる酸化剤が有機化合物の分解を促進する触媒として作用し、その有機化合物が本来持っている熱分解点より低い温度で分解を起こし、ピットを形成することができる。

【0014】このとき、記録層に含有する酸化剤の量を制御することにより、有機化合物の熱分解点を設定することができる。

【0015】その方法として、具体的には、酸化剤の噴霧量や、雰囲気内の酸化剤濃度や混合ガス濃度、これを通過するときの速度等を選定することにより可能である。

【0016】

【実施例】

(実施例1) 以下本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0017】図1において、1は基板、2は記録層で、反射層3、保護層4の4層構造を有している。このうち、2は、色素等の有機化合物を主材料とし、これに微量の酸化剤を含有している。

【0018】まず、本発明に用いられる基板1は、記録するレーザー光の透過率が85%以上あり、かつ光学異方性の小さいものが望ましい。その材料は、例えば、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂等の熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、アリル樹脂等の熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂等が挙げられる。これらのうち熱可塑性樹脂は、射出（圧縮）成形機により成形が可能なため量産性が高く、特に耐衝撃性の優れたポリカーボネート樹脂が最も一般的である。

【0019】こうして形成する基板は、特に厚みの制限はなく、板状でもフィルム状でも良い。その形状は、円形やカード状でもよく、大きさにも特に制限はない。また、基板上に他の層、例えば  $\text{SiO}_2$  等の耐溶剤層や形成されたピットの熱による形状変化を抑制するエンハンス層を設けてもよい。さらに基板の記録層側の表面には、レーザー光の進行路を導く手段が設けてある。これは、例えば所定間隔に形成されたピットからなるアドレスピットでもよいが、スパイラル状もしくは同心円状等の案内溝が望ましい。その溝に沿ってレーザー光が進行して記録再生することができる。

【0020】ここでは、ポリカーボネート樹脂を射出成形して得たもので、厚さ1.2mm、外径120mm、内径15mmの透明基板の記録層側に、幅0.8 $\mu\text{m}$ 、深さ0.1 $\mu\text{m}$ 、ピッチ1.6 $\mu\text{m}$ のスパイラル状の案内溝が設けてある。

【0021】次に、上記基板の案内溝側に形成する記録層2は、その主材料として色素等の有機化合物を用いる

4

波長である程度の光吸収があるものであれば、特に限定はないが、アゾ系色素、キノン系色素、シアニン系色素、フタロシアニン系色素などが一般的である。これを、蒸着法または塗布法などにより形成するものである。

【0022】ここでは、4-(4'-ジエチルアミノフェニルイミノ)-6-アセチルアミノ-2'-メチル-1,4-ベンゾキノンを真空蒸着し、溝部で膜厚150nmになるよう形成した。

【0023】これに酸化剤を含有させるのだが、ここで用いる酸化剤は、次亜塩素酸塩・亜塩素酸塩などの塩素系、過酸化水素・過酢酸などの過酸化系や、その他酸化作用があればいずれでもよい。これらは単体でも混合で使用してもよい。

【0024】その製造方法は、基板上に色素等の有機化合物を蒸着法または塗布法などにより形成したのち、酸化剤を噴霧するか、もしくは酸化剤を空气中または窒素中で蒸発させた雰囲気内にこれを通過させ、有機化合物内に酸化剤を微量含有させるものである。ここでは、酸化剤として、過酸化水素を蒸発させ1000ppm充填させた雰囲気内に通過させ、上記有機化合物内に過酸化水素を含有させた。

【0025】本発明の反射層3は、材料として、金、銀、銅、白金、アルミニウム等の金属およびこれらを主成分とした合金、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}$ 等の金属酸化物、 $\text{SiN}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiO}$ 等の窒化物などが挙げられる。中でも絶対反射率が高く、保存安定性に優れている金は最適であるが、使用するレーザー光で記録再生するのに必要な反射率が確保できれば何れでもよい。この反射層は、真空蒸着法、スパッタ法などにより形成する。ここでは、金をスパッタ法により膜厚80nm程度を成膜した。

【0026】本発明の保護膜4は、上記基板と同様に耐衝撃性の優れ、低硬化収縮性を兼ね備えた樹脂により形成する。これは例えば、紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗布したのち、これに紫外線を照射して硬化させることにより形成する。この他、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン系ハードコート樹脂等を使用してもよい。ここでは、紫外線硬化樹脂をスピンコート法により塗布し、紫外線照射により硬化させた。このときの膜厚は10 $\mu\text{m}$ であった。

【0027】上記のように構成された光記録媒体に、線速1.2m/secとして、波長780nmのレーザー光を最適記録パワーでEFM信号(Eight to Fourteen Modulation)を記録した。

【0028】本実施例による記録膜の過酸化水素の含有量と熱分解点、最適記録パワーとを従来と比較して

【0029】

Azine  
Cyanine  
Phtho

Hypochlorite  
 $\text{H}_2\text{O}_2$   
peracetic  
acid  
peroxide

5					6
光記録媒体	記録膜の主な構成材料	酸化剤量 (ppm)	熱分解点 (°C)	最適記録パワー (mW)	
実施例1	4-(4'-ジエチルアミノフェニルイミノ)-6-アセチルアミノ-2'-メチル-1,4-ベンゾキノ	10	390	7.9	
実施例2	同上	100	270	6.2	
実施例3	同上	100	270	6.2	
実施例4	銅フタロシアニン	100	265	6.1	
比較例1	4-(4'-ジエチルアミノフェニルイミノ)-6-アセチルアミノ-2'-メチル-1,4-ベンゾキノ	0	510	16.0	
比較例2	同上	8	480	14.0	
比較例3	銅フタロシアニン	0	420	13.0	
比較例4	1,1,3-トリメチル-2-[5-(1,3,3-トリメチル-2-ベンゾインドリウムパークロライト	0	250	5.8	

【0030】に示している。ここで、含有量は記録膜材料をクロマトグラフィー分析にかけて定量した。また、熱分解点は熱重量分析で測定した。

【0031】この(表1)から、比較例1, 2, 4との比較でも明らかなように、本実施例による光記録媒体は、酸化剤量が10ppmに達すると、熱分解点が顕著に低減し、低い記録パワーでも記録できる点で優れた効果が得られる。

【0032】ここで、比較例4は従来、熱分解点を下げるため専用に製造していた1, 1, 3-トリメチル-2-[5-(1, 3, 3, -トリメチル-2-ベンゾインドリウムパークロライトを主な構成材料とした場合であり、本発明は汎用材料に酸化剤を含ませることにより従来の専用材料と同等のレベルにまで熱分解点を下げ、記録パワーを低くできるものである。

【0033】以上のように本実施例によれば、記録膜の主材料である有機化合物の熱分解点が300℃以上でも、これに過酸化水素を10ppm含有することにより、これが酸化分解反応の触媒となり、熱分解点を低減し、レーザー光の記録パワーを小さくすることができる。

【0034】(実施例2)以下本発明の第2の実施例について説明する。

【0035】第1の実施例と同様に成形したポリカーボネート樹脂基板に、過酸化水素の濃度を5000ppmにして第1の実施例と同様の手順で記録膜を形成した。さらに同様にして反射膜と保護膜を形成した。

【0036】上記のように構成された光記録媒体について、記録膜中の酸化剤の含有量と、熱分解点、最適記録パワーを測定し、(表1)に示している。

【0037】以上のように本実施例によれば、記録膜の主材料である有機化合物に過酸化水素を100ppm含

\* 熱分解点を低減し、レーザー光の記録パワーをより小さくすることができる。

20 【0038】(実施例3)以下本発明の第3の実施例について説明する。

【0039】第1の実施例と同様に成形したポリカーボネート樹脂基板の案内溝面に、SiO<sub>2</sub>をスピンコート法により膜厚15nmになるよう耐溶剤層を形成した。その上に実施例1と同一のキノ系有機化合物をメチルエチルケトンに3wt%の濃度で溶解した塗工液を同じくスピンコート法により塗布し、溝部で膜厚150nmになるよう形成した。次に、第2の実施例と同様の手順で過酸化水素を含有させて記録膜を形成した。さらに同様にして反射膜と保護膜を形成した。

30 【0040】上記のように構成された光記録媒体について、記録膜中の酸化剤の含有量と、熱分解点、最適記録パワーを測定し、(表1)に示している。

【0041】以上のように本実施例によれば、記録膜の主材料である有機化合物に過酸化水素を100ppm含有することにより、これが酸化分解反応の触媒となり、熱分解点を低減し、レーザー光の記録パワーをより小さくすることができ、記録膜の主材料である有機化合物を第2の実施例と異なる形成方法で実施しても同様の結果を得ることができる。

40 【0042】(実施例4)以下本発明の第4の実施例について説明する。

【0043】第1の実施例と同様に成形したポリカーボネート樹脂基板に、記録膜を構成する有機化合物として、フタロシアニン系色素の中でも特に一般的な銅フタロシアニンを用い、過酸化水素の濃度を5000ppmにして第1の実施例と同様の手順で記録膜を形成した。さらに同様にして反射膜と保護膜を形成した。

【0044】上記のように構成された光記録媒体につい

7

パワーを測定し、(表1)に示している。

【0045】以上のように本実施例によれば、記録膜の主材料である有機化合物に過酸化水素を100ppm含有することにより、これが酸化分解反応の触媒となり、熱分解点を低減し、レーザー光の記録パワーをより小さくすることができる。

【0046】なお、上記実施例において、酸化剤を含有させる際、酸化剤を蒸発させた雰囲気内を通過させたが、酸化剤を霧状で有機化合物と接触させればよいので、噴霧により散布してもよい。また、酸化剤の蒸発速度の安定化を図る目的や、臭素を混合するなどして酸化剤の酸化作用を更に促進する目的で、他のガスを混入してもよい。

【0047】

【発明の効果】以上のように本発明は、有機化合物で構成した記録膜に、酸化剤を噴霧または蒸発させた雰囲気

8

内を通過させる方法により、有機化合物に酸化剤を10ppm以上含有させることにより、酸化反応を促進して熱分解点の低下させ、レーザー光の記録パワーを低減し、省電力で記録再生することができるものである。またこの製造方法により、さらなる記録の高速化、高密度化に適した熱分解点を任意に設定できる光記録媒体を提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における光記録媒体の構成断面

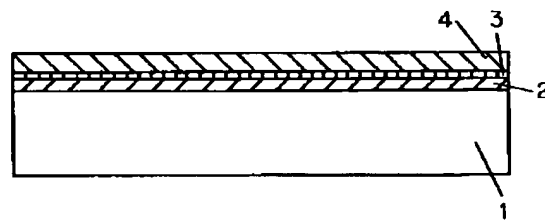
10 図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層

【図1】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層



フロントページの続き

(72)発明者 高瀬 良幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内